

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    5 月 2 1 日  
Date of Application:

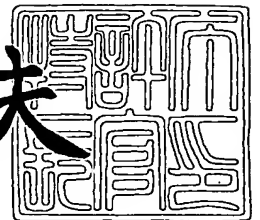
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 1 4 5 9 7 6  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 1 4 5 9 7 6 ]

出      願      人                      三 菱 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 4 年    2 月 1 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 9 3 7 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 J08647

【提出日】 平成14年 5月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 53/00  
A61K 7/06

【発明の名称】 毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料

【請求項の数】 8

【発明者】  
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内  
【氏名】 柴田 美奈子

【発明者】  
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内  
【氏名】 樋渡 智章

【特許出願人】  
【識別番号】 000005968  
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100103997  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 長谷川 暁司

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 035035  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 数平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、且つ少なくとも2つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) カチオン性重合体を、その両者の重量比率 ((a) / (b)) として  $1/10 \sim 10/1$  の割合で含有する毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項2】 (a) ブロック共重合体が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級アンモニウム塩基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシペタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノキサイド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有する請求項1に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項3】 (b) カチオン性重合体が、下記①～④から選択される少なくとも一種のカチオン性重合体である請求項1に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

①N-ビニルピロリドン及び／又はN-ビニルカプロラクタムとカチオン性基含有単量体とを構成成分とする共重合体

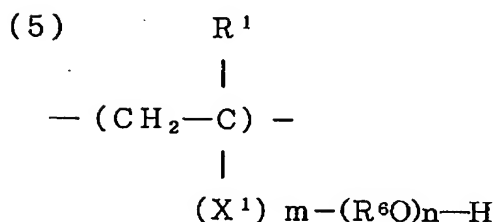
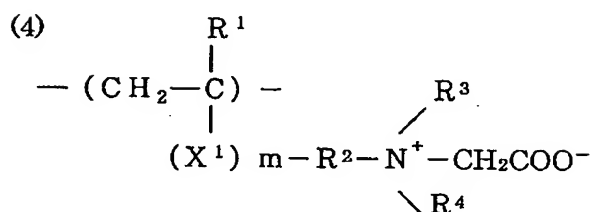
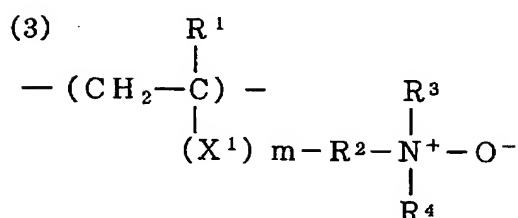
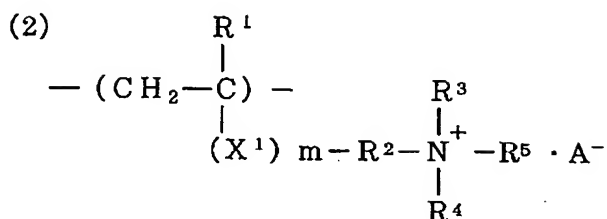
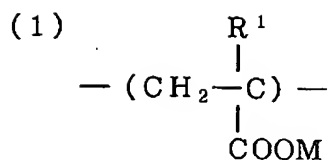
②ジメチルジアリルアンモニウムの重合体又は共重合体

③アクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステル系第四級アンモニウム塩の重合体又は共重合体

④セルロース系、キトサン系重合体の第四級アンモニウム塩

【請求項4】 (a) ブロック共重合体が、下記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも1つ有する請求項1～3のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

## 【化1】



(式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R^2$ および $R^6$ はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 $X^1$ は $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$ または $-NH-$ を表す。 $A^-$ はアニオンを表し、 $M$ は水素原子、アル

カリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1～50のいずれかの整数を表す。)

【請求項5】 (a) ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体である請求項1～4のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項6】 (a) ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位を10～90重量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90～10重量%含む請求項1～5のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載の毛髪化粧料用重合体組成物を0.1～10重量%含有する毛髪化粧料。

【請求項8】 噴霧用気体又は液体を更に含有する請求項7に記載の毛髪化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブロック共重合体とカチオン性重合体とを組み合わせる毛髪化粧料用重合体組成物およびそれを用いた毛髪化粧料に関する。本発明の組成物は、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性及び良好な風合いの仕上がり感を与えるので、ヘアスプレー、ヘアムース、ヘアセットローション、ヘアジェル等の用途に有用である。

【0002】

【従来の技術】

整髪料として、皮膜形成性高分子化合物を水、低級アルコール又はそれらの混合溶媒等に溶解した溶液が用いられている。この整髪料を頭髮に塗布、乾燥することで、頭髮を所望の形状に保持するという整髪効果が得られる。このような整髪目的に加えて化粧料を毛髪に適用した際の感触の改善を目的として、カチオン性重合体が従来から広く用いられているが、これまでは整髪効果が十分ではなく、また形成される皮膜が柔軟で親水性が高いため、特に高湿度下におけるべたつ

き及び整髪された毛髪の弾力性が少ない等の問題点があった。更にカチオン性重合体を含む毛髪用化粧料を長期間繰り返し使用した場合、カチオン性重合体が毛髪に蓄積し、櫛通し性を悪化させたり、毛髪の外観を損なう等のビルドアップと言われる問題点があり、満足し得るものではなかった。

#### 【0003】

このような問題点、とりわけ整髪効果、弾力性を改善するために、特開昭55-59107号公報には、カチオン性高分子化合物とアニオン性ポリマーとを組み合わせる毛髪化粧料組成物が提案されており、また、特開昭58-124712号公報には、カチオン性高分子化合物と両イオン性ポリマーとを組み合わせる毛髪化粧料組成物が提案されている。又、特開平10-87442号公報には、カチオン性高分子化合物とアミノキサイド基含有樹脂とを組み合わせる毛髪化粧料組成物が、柔軟性、整髪力に優れた整髪料として提案されている。

#### 【0004】

しかしながら、これらの組み合わせでは、整髪効果、弾力性および櫛通し性等の点で、未だ性能的に満足の行く整髪料は得られていない。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は前記諸問題に鑑みてなされたものであって、カチオン性重合体を用いた従来の毛髪化粧料用重合体組成物の問題点を解決し、優れた整髪性ととともに弾性を有する皮膜による良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料を提供することを課題とする。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、カチオン性重合体と特定のブロック共重合体とを組み合わせることにより、優れた整髪性を有し、良好な柔軟性、良好な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物が得られるとの知見を得、この知見に基づいてさらに検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

即ち、本発明の要旨は、(a) 数平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、且つ少なくとも2つのガラス転移点（以下「T<sub>g</sub>」と略記することがある）又は融点を有するブロック共重合体、及び(b) カチオン性重合体を、その両者の重量比率（(a) / (b)）として1 / 10 ~ 10 / 1の割合で含有する毛髪化粧料用重合体組成物、に存している。

## 【0008】

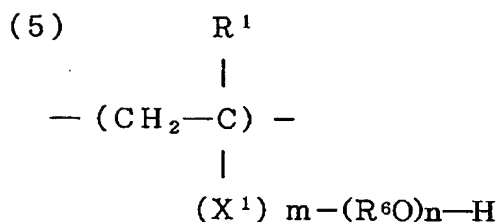
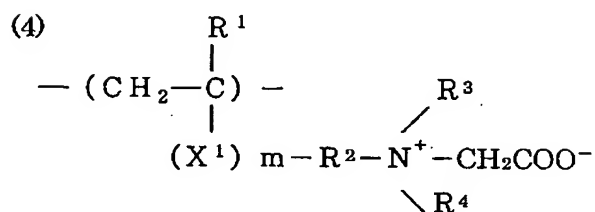
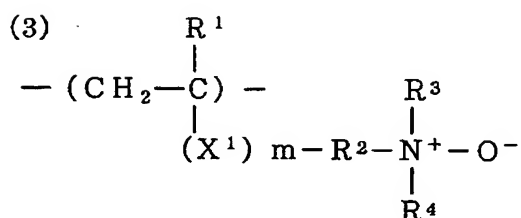
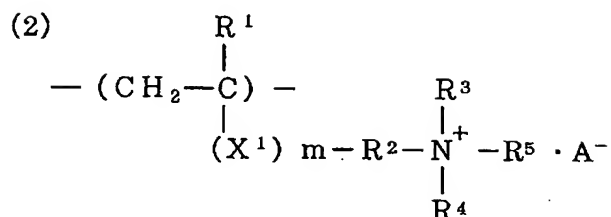
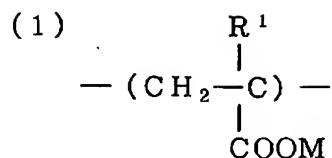
本発明の他の要旨は、(a) ブロック共重合体が、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩からなるアニオン性基の群、アミノ基（四級アンモニウム塩基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩からなるカチオン性基の群、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基からなるノニオン性基の群、カルボキシベタイン基からなる両イオン性基の群、ならびにアミノオキサイド基からなる分極性基の群から選ばれる少なくとも1種の親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有する上記の毛髪化粧料用重合体組成物、及び(b) カチオン性重合体が、下記①~④から選択される少なくとも一種のカチオン性重合体である上記の毛髪化粧料用重合体組成物、に存している。

- ①N-ビニルピロリドン及び／又はN-ビニルカプロラクタムとカチオン性基含有単量体を構成成分とする共重合体
- ②ジメチルジアリルアンモニウムの重合体又は共重合体
- ③アクリル酸エステル系又はメタクリル酸エステル系第四級アンモニウム塩の重合体又は共重合体
- ④セルロース系、キトサン系重合体の第四級アンモニウム塩

本発明の別の要旨は、(a) ブロック共重合体が、下記一般式(1) ~ (5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックを少なくとも1つ有する上記の毛髪化粧料用重合体組成物、にも存している。

## 【0009】

## 【化2】



## 【0010】

(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^6$ はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ および $\text{R}^5$ はそれぞれ水素原子、炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 $\text{X}^1$ は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CONH}$



ー、ーOーまたはーNHーを表す。A<sup>-</sup>はアニオンを表し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1～50のいずれかの整数を表す。)

また、本発明のもう一つの要旨は、(a) ブロック共重合体が、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体である上記の毛髪化粧料用重合体組成物、及び(a) ブロック共重合体が、エチレン性不飽和カルボン酸由来の構成単位を10～90重量%、及びエチレン性不飽和カルボン酸エステル由来の単位を90～10重量%含む上記の毛髪化粧料用重合体組成物、にも存している。

#### 【0011】

本発明の別のもう一つの要旨は、上述の毛髪化粧料用重合体組成物を0.1～10重量%含有する毛髪化粧料、噴霧用気体又は液体を更に含有する該毛髪化粧料に存している。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は、(a) ブロック共重合体及び(b) カチオン性重合体を含有する。

本発明に用いられる(a) ブロック共重合体は、数平均分子量 $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ であり、且つ少なくとも2つのガラス転移点又は融点を有する。数平均分子量は $5.0 \times 10^3 \sim 3.0 \times 10^5$ であるのが好ましい。数平均分子量が $1 \times 10^3$ 未満では皮膜形成能力が低下する傾向がある。一方、数平均分子量が $1 \times 10^6$ より大きいと粘度が過度に高くなる傾向があるが、前記範囲内であると、毛髪化粧料に用いた場合に、他の成分との配合が容易である。

#### 【0013】

前記ブロック共重合体は、2以上のガラス転移点または融点を有する。2つのガラス転移点のうち、高温側のものとしては、25℃以上が好ましく、40℃以上がより好ましく、50℃以上が更に好ましい。2つのガラス転移点のうち、低温側のものとしては、25℃未満が好ましく、0℃以下がより好ましく、一

20℃以下が更に好ましい。融点はいずれも室温付近あるいはそれ以上であるのが好ましい。

#### 【0014】

前記ブロック共重合体は、各ブロックに由来するガラス転移点または融点を有しているのが好ましい。即ち、前記ブロック共重合体の1つのブロックを構成しているモノマーからなるホモポリマーのガラス転移点または融点とほぼ等しいガラス転移点または融点を有しているのが好ましい。例えば、A-B型ブロック共重合体では、2つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、AおよびBのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点とほぼ等しいことが好ましい。また、A-B-C型ブロック共重合体では、3つのガラス転移点または融点を有し、それぞれのガラス転移点または融点が、A、BおよびCのホモポリマーが各々有するガラス転移点または融点とほぼ等しいことが好ましい。

#### 【0015】

なお、本明細書において「ほぼ等しい」とは完全に同一である場合および測定誤差の許容範囲で同一である場合以外に、両者の差が10℃以下の範囲内である場合も含まれる。

前記ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比 ( $M_w/M_n$ ) については、特に制限はないが、2.5以下であるのが好ましく、2.0以下であるのがより好ましく、1.8以下であるのが更に好ましい。 $M_w/M_n$  が2.5を超えるとブロック共重合体の均一性が低下する傾向がある。後述する制御ラジカル重合法を利用することによって、 $M_w/M_n$  が小さい、均一なブロック共重合体を得られる。

#### 【0016】

前記ブロック共重合体が親水性基を有するブロックを少なくとも一つ有していると、例えば毛髪用シャンプーとして用いた場合、洗髪により容易に除去可能な良洗髪性の化粧料となり、また種々の形態の化粧料に配合可能となるので好ましい。

親水性基としては、アニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基、両イオン性基および分極性基のいずれであってもよい。アニオン性基としては、カルボン酸基、硫酸基、リン酸基およびこれらの塩等；カチオン性基としては、アミノ基（四級アンモニウム基を含む）、ピリジル基およびこれらの塩等；ノニオン性基としては、水酸基、アルコキシ基、エポキシ基、アミド基およびシアノ基等；および両イオン性基としては、カルボキシベタイン基、スルホベタイン基、ホスホベタイン基等；および分極性基としてはアミノオキサイド基等；が挙げられる。これらの親水性基は、親水性基を有するモノマーを重合することによって、または共重合体を製造した後、該共重合体に加水分解処理などの後処理を施すことによって、ブロック共重合体中に導入することができる。

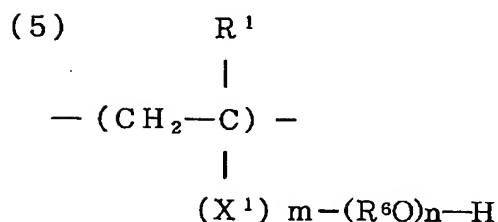
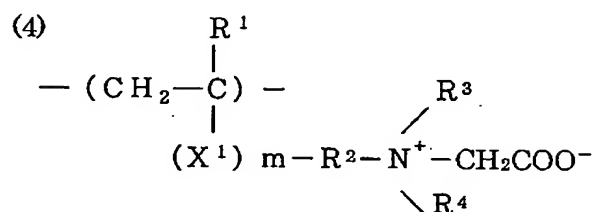
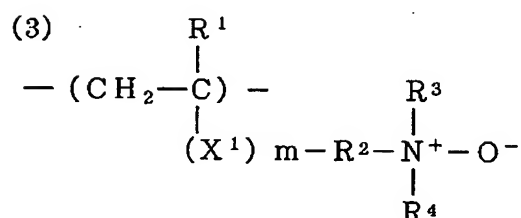
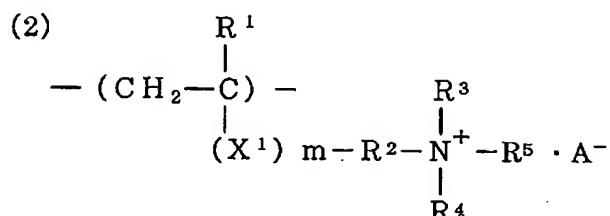
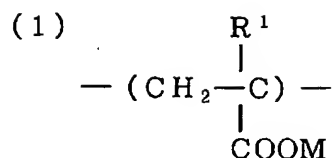
#### 【0017】

なお、本明細書において分極性基とは、明確なイオン性基ではなく、イオン性と共有結合性とを併せ持ちつつ、電子分布に偏りがあるような基をいう。

前記ブロック共重合体は、上述したように、親水性基を有する構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有するのが好ましく、親水性基を有するとともに、エチレン性不飽和結合を有する化合物由来の構成単位からなるブロックを少なくとも1つ有するのが更に好ましい。親水性基を有する構成単位としては、下記一般式（1）～（5）のいずれかで表される構成単位が好ましい。

#### 【0018】

## 【化3】



## 【0019】

式中、 $R^1$ は水素原子またはメチル基を表し、 $R^2$ および $R^6$ はそれぞれ炭素原子数1～4の直鎖状または分岐鎖状のアルキレン基を表し、 $R^3$ 、 $R^4$ および $R^5$ はそれぞれ炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数6～24のアリール基、またはこれらの組み合わせからなる炭素原子数7～24のアリールアルキル基もしくはアルキルアリール基を表し、 $X^1$ は $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-O-$

または-NH-を表す。A<sup>-</sup>はアニオンを表し、Mは水素原子、アルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す。mは0または1を表し、nは1～50のいずれかの整数を表す。

#### 【0020】

R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>がそれぞれ表す炭素原子数1～24のアルキル基には、直鎖状、分岐鎖状および環状のアルキル基のいずれも含まれる。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>がそれぞれ表すアリールアルキル基のアルキル基部分、およびアルキルアリール基のアルキル基部分についても同様である。

A<sup>-</sup>で表されるアニオンとしては、酸のアニオン性基が挙げられ、例えば、ハロゲンイオン、硫酸イオン、カルボキシレートイオン等が挙げられる。Mで表されるアルカリ金属イオンとしては、Na<sup>+</sup>およびK<sup>+</sup>が挙げられる。また、Mで表されるアンモニウムイオンにはアンモニアから誘導されるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の他、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、ピリジン等の揮発性アミン；モノー、ジーもしくはトリエタノールアミン、モノー、ジーもしくはトリイソパノールアミン、アミノエチルプロパノール、アミノエチルプロパンジオール、リジン等の非揮発性アミン；等のアミン類から誘導されるアルキルアンモニウムイオンも含まれる。

#### 【0021】

前記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位を含むブロックは、それぞれの構成単位に対応する二重結合含有化合物をモノマーとして用いて重合することによって製造できる。また、前記一般式(1)～(5)で表される構成単位に対応する化合物をモノマーとして用いない場合であっても、他のモノマーを用いて重合した後、生成したブロックを加水分解等の後処理を施すことによって製造できる。例えば、前記一般式(1)で表される構成単位からなるブロックを有するブロック共重合体は、(メタ)アクリル酸エステルを共重合モノマーとして用い、該モノマーからなるブロックを有する共重合体を合成した後、該ブロックを加水分解することによって、製造することもできる。前記ブロック共重合体は、前記一般式(1)～(5)のいずれかで表される構成単位からなるブロッ

クを2種以上有するブロック共重合体であってもよい。

【0022】

以下に、前記ブロック共重合体を構成可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物例（前記一般式（1）～（5）で表される単位を形成可能な化合物例も含む）を挙げるが、本発明は以下の具体例によってなんら制限されるものではない。

ノニオン性の単量体の例として、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸-*n*-プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸-*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-*t*-ブチル、（メタ）アクリル酸-*n*-ペンチル、（メタ）アクリル酸-*n*-ヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-*n*-ヘプチル、（メタ）アクリル酸-*n*-オクチル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ノニル、（メタ）アクリル酸デシル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸フェニル、（メタ）アクリル酸トルイル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸-2-メトキシエチル、（メタ）アクリル酸-3-メトキシブチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸ステアリル、（メタ）アクリル酸グリシジル、（メタ）アクリル酸2-アミノエチル、 $\gamma$ -（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、 $\gamma$ -（（メタ）アクリロイルオキシプロピル）ジメトキシメチルシラン、（メタ）アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、（メタ）アクリル酸トリフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロエチル、（メタ）アクリル酸パーフルオロメチル、（メタ）アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、（メタ）アクリル酸2-パーフルオロデシルエチル、（メタ）アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチルなどの（メタ）アクリル酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-メチル

スチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族アルケニル化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；

ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデン、パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン含有不飽和化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランなどのケイ素含有不飽和化合物；無水マレイン酸などの不飽和カルボン酸無水物；マレイン酸ジアルキルエステル、フマル酸ジアルキルエステルなどの不飽和ジカルボン酸ジエステル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニルなどのビニルエステル化合物；マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-ステアシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドなどのマレイミド系化合物；

ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリ（エチレングリコール／プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、N-ポリアルキレンオキシ（メタ）アクリルアミド等の（メタ）アクリル酸または（メタ）アクリルアミドと炭素数2～4のアルキレンオキシドとから誘導されるモノマー；N-ビニルピロリドン、N-（メタ）アクリロイルモルフォリン、アクリルアミド等の親水性ノニオン性モノマー；などが挙げられる。

### 【0023】

なお、本明細書において「（メタ）アクリル」等の表記は「アクリル又はメタクリル」等を意味する。

アニオン性の単量体の例として、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸化合物；不飽和多塩基酸無水物（例えば無水コハク酸、無水フタル酸等）と、ヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート（例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等）との部分エステル化合物；スチレンスルホン酸、スルホエチル（メタ）アクリレート等のスルホン酸基を有する化合物；アシッドホスホオキシエチル（メタ）ア

クリレート等のリン酸基を有する化合物；等が挙げられる。これらのアニオン性不飽和単量体は、酸のままもしくは部分中和または完全中和して使用することができ、または酸のまま共重合に供してから部分中和または完全中和することもできる。中和に使用する塩基性化合物としては例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、アンモニア水、モノー、ジー、トリーエタノールアミン、トリメチルアミン等のアミン化合物がある。

#### 【0024】

カチオン性単量体の例として、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、p－ジメチルアミノメチルスチレン、p－ジメチルアミノエチルスチレン、p－ジエチルアミノメチルスチレン、p－ジエチルアミノエチルスチレン等を、カチオン化剤（例えば、塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル等のハロゲン化アルキル類、ジメチル硫酸等のジアルキル硫酸類、N－（3－クロロ－2－ヒドロキシプロピル）－N，N，N－トリメチルアンモニウムクロリド等の第3級アミン硫酸塩のエピクロルヒドリン付加物、塩酸、臭化水素酸、硫酸、リン酸等の無機塩、ギ酸、酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸等）でカチオン化したカチオン性単量体が挙げられる。

#### 【0025】

両イオン性単量体の具体例としては、前述のカチオン性単量体前駆体の具体例に、ハロ酢酸ナトリウムもしくはカリウム等の変性化剤を作用させることによって得られる化合物が挙げられる。

また、分極性単量体の具体例としては、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルア



ミド、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピオン酸ビニル、p－ジメチルアミノメチルスチレン、p－ジメチルアミノエチルスチレン、p－ジエチルアミノメチルスチレン、p－ジエチルアミノエチルスチレン等のアミノオキシド化物；等が挙げられる。

#### 【0026】

これらの単量体は単独でまたはこれらの2種以上を組み合わせ用いられる。

これらの中でも、工業的に入手しやすい点で、（メタ）アクリル酸エステル、芳香族アルケニル化合物、シアン化ビニル化合物、共役ジエン系化合物またはハロゲン含有不飽和化合物を用いるのが好ましい。

前記ブロック共重合体の好ましい態様として、エチレン性不飽和カルボン酸単位からなるブロックと、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位からなるブロックとを各々少なくとも1種含むブロック共重合体が挙げられる。

#### 【0027】

エチレン性不飽和カルボン酸単位としては、高T<sub>g</sub>を有し且つ親水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸やメタクリル酸由来の単位が好ましい。一方、エチレン性不飽和カルボン酸エステル単位としては、低T<sub>g</sub>で且つ疎水性を示すモノマー由来の単位が好ましく、例えば、アクリル酸エステルやメタクリル酸エステル由来の単位が好ましい。

#### 【0028】

ブロック共重合体を構成するエチレン性不飽和カルボン酸ブロックとエチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックとの組成比は、前者が10～90重量%、後者が90～10重量%であるのが好ましく、より好ましくは前者が15～80重量%、後者が80～15重量%であり、さらに好ましいのは前者が20～50重量%、後者が80～50重量%である。エチレン性不飽和カルボン酸ブロックの割合が10重量%より少ないと、ブロック共重合体が水に対して不溶性になる傾向があり、エチレン性不飽和カルボン酸エステルブロックの割合が10重量%より少ないと皮膜形成性が悪くなる傾向があり、樹脂のゴム弾性が著しく低下す

る。

#### 【0029】

なお、本明細書において「化合物由来の構成単位」とは、該化合物をモノマーとして重合を行った結果形成された構成単位のみならず、前述したように、加水分解等の後処理を施した結果生成した、構造上該化合物に由来する構成単位も含まれる。

前記ブロック共重合体は、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体またはマルチブロック共重合体のいずれの態様であってもよい。例えば、前記ブロック共重合体がハードブロックA（高 $T_g$ のブロック）とソフトブロックB（低 $T_g$ のブロック）とを有する場合、A-B型のジブロック共重合体、A-B-A型のトリブロック共重合体、B-A-B型のトリブロック共重合体、(A-B) $_n$ 型のマルチブロック共重合体等が挙げられる。これらの中でも、樹脂にゴム弾性を付与するにはA-B-A型のトリブロック共重合体、(A-B) $_n$ 型のマルチブロック共重合体、またはこれらの混合物が好ましい。

#### 【0030】

前記ブロック共重合体の構造は、線状ブロック共重合体または分岐状（星状）ブロック共重合体であり、これらの混合物であってもよい。このようなブロック共重合体の構造は、必要とされる特性に応じて使い分けられよい。

前記ブロック共重合体は、水および／またはアルコールに分散可能もしくは溶解可能であるのが好ましい。前記ブロック共重合体の水溶性（もしくはアルコール可溶性）は、該ブロック共重合体1重量部と脱イオン水（もしくは脱イオン水／エタノール(50/50)混合溶液99重量部とを60℃、2時間加熱攪拌し、冷却後1日室温に放置した後、得られた溶液が沈殿を形成することなく均一であり、655nmにおける光透過率が70%以上であることにより確認できる。また、「分散可能」とは、水および／または水-エタノール混合液中に前記共重合体の微粒子が沈殿せずに分散し、乳濁液状もしくはラテックス状になることを意味する。

#### 【0031】

(a) 成分のブロック共重合体の製造方法については、特に制限されないが、

例えば次の①～④の方法が挙げられる。中でも②の制御ラジカル重合の一種であるリビングラジカル重合を利用すると、製造されるブロック共重合体の分子量および構造を容易に制御できるので好ましい。

- ① リビングアニオン又はリビングカチオン重合
- ② 制御ラジカル重合
- ③ 懸濁重合
- ④ 高分子開始剤や連鎖移動剤を用いる方法

リビングラジカル重合とは、重合末端の活性が失われることなく維持されるラジカル重合をいう。リビング重合とは狭義には、末端が常に活性を持ち続ける重合のことをいうが、一般的には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にある擬リビング重合も含まれる意味で用いられ、本明細書でも後者の意味で用いている。

#### 【0032】

リビングラジカル重合は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、ポリスルフィドなどの連鎖移動剤を用いるもの、コバルトポリフィリン錯体 (J. Am. Chem. Soc. 1994、116、7943) やニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの (Macromolecules、1994、27、7228)、有機ハロゲン化物などを開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などが挙げられる。本発明においてはいずれの方法により前記ブロック共重合体を製造してもよいが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合を利用するのが好ましい。

#### 【0033】

前記ブロック重合体を製造する方法としては特に限定されないが、ハロゲン化銅を触媒とし、アミン配位子を用いた単量体の逐次添加による制御ラジカル重合により製造すると、製造されるブロック重合体の分子量制御が容易になるので好ましい。

重合により得られたブロック共重合体は、本発明の毛髪化粧料用重合体組成物に、そのまま用いてもよいし、もしくは加水分解等の後処理を施した後に用いて

もよい。後処理による変性率をコントロールすることにより、得られるブロック共重合体の水溶性、皮膜形成能等の諸特性を、用途に応じた所望の範囲とすることができる。

#### 【0034】

ここで用いることができる後処理としては、加水分解処理、四級化処理、アミノオキシ化処理等が挙げられる。例えば、加水分解処理によって、(メタ)アクリル酸エステル等からなるブロックから、親水性基であるカルボン酸基を有する(メタ)アクリル酸等由来のブロック(例えば、前記一般式(1)で表される構成単位を有するブロック)を形成することができる。エステルの加水分解処理は、塩酸、p-トルエンスルホン酸などの酸触媒または水酸化ナトリウム等のアルカリ触媒を用いて行うことができる。加水分解率は触媒量および反応時間により制御可能である。加水分解後、生成したカルボン酸を部分的にまたは完全に中和してから使用することもできる。中和には、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物；アンモニア水、モノ、ジ、トリエタノールアミン、トリメチルアミンなどのアミン化合物；などの塩基が用いられる。

#### 【0035】

本発明では、(a)成分である前記ブロック共重合体とともに、(b)成分としてカチオン性基を有するカチオン性重合体を用いる。

本発明で用いることができる(b)成分のカチオン性重合体としては、前記①～④として列挙したようなものを用いるのが好ましい。これらは、①～③のような合成系カチオン性重合体や④のような天然物変性系カチオン性重合体などがある。なお、以下に挙げる例示においては、「カチオン性重合体」として、中和等の後処理によってカチオン化可能な重合体を含んでいるが、こうした重合体はカチオン化して用いればよい。

合成系カチオン性重合体としては、ガフカット755N、755、734(以上、ISP社製)、ルビカットPQ11(BASF社製)等のN-ビニルピロリドン/ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体；コポリマー845、937、958(以上、ISP社製)等のN-ビニルピロリドン/ジメチルアミノエ

チルメタクリレート共重合体；ガフィックスVC-713（ISP社製）等のN-ビニルピロリドン／N-ビニルカプロラクタム／ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体；ガフカットHS-100（ISP社製）等のN-ビニルピロリドン／メタクリルアミドプロピル塩化トリメチルアンモニウム共重合体；ルビカットFC370、FC550、FC905、HM-552（以上、BASF社製）等のN-ビニルピロリドン／四級化メチルビニルイミダゾリウム共重合体；マーコート100、550（以上、カルゴン社製）等のジメチルジアリルアンモニウムクロライド重合体、ジメチルジアリルアンモニウムクロライド／アクリルアミド共重合体；特開平4-21623号、及び特開平5-310538号公報記載の四級化ジアルキルアミノアルキレンメタクリレート／（メタ）アクリル酸アルキルエステル共重合体等を挙げる事が出来る。

#### 【0036】

また、天然物変性系カチオン性重合体としては、セルカットH-100、L200（以上、ナショナルスターチ社製）等のヒドロキシエチルセルロース／ジメチルジアリルアンモニウムクロライド共重合体；セルカットSC-240、SC-240C、SC-230M（以上、ナショナルスターチ社製）、ユーケアポリマーJR-125、JR-400、JR-30M（以上、アマコール社製）、レオガードG（ライオン社製）、カチナールHC、LC（以上、東邦化学社製）等のヒドロキシエチルセルロースのエポキシ化トリメチルアンモニウム化合物による反応物；キタマーKC（アマコール社製）等の四級化キトサン等を挙げる事が出来る。

#### 【0037】

（b）成分のカチオン性重合体は、前記（a）成分の項において述べたようなカチオン性重合体やその四級化物からなる構成単位を5重量%以上含有しているのが好ましく、10重量%以上含有しているのがより好ましく、15重量%以上含有しているのが更に好ましい。

また、このカチオン性重合体の重量平均分子量は5,000～1,000,000であるのが好ましく、10,000～500,000であるのがより好ましく、20,000～300,000であるのが更に好ましい。

## 【0038】

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物において、(a) ブロック共重合体と (b) カチオン性重合体との重量比 ((a) / (b)) は、1 / 10 ~ 10 / 1 であり、好ましくは 1 / 5 ~ 10 / 1 である。(a) / (b) の比が 1 / 10 未満であると、整髪効果が不十分で所望の形状を保持することが出来ず、また高湿度下で毛髪の弾力性が不足して、べたつき感を呈するようになる。更に、長期間繰り返し使用した場合、ビルドアップの問題を起こすことがある。この比が 10 / 1 を超えると、毛髪に適用する際のすべり感が不足し、櫛梳きもしづらくなり、また乾燥後の滑らかさも不足するという問題がある。

## 【0039】

本発明の毛髪化粧料用重合体組成物は、(a) 成分と (b) 成分を合わせて、組成物全量の 0.1 ~ 10 重量% を含有しているのが好ましく、0.5 ~ 8 重量% であるのがより好ましい。合計量が 0.1 重量% 未満では整髪力が不十分となりやすく、10 重量% を超えるとごわつき感が増し感触を悪化させることがある。

## 【0040】

なお、本発明の毛髪化粧料用重合体組成物には、前記必須成分の (a) 成分および (b) 成分の他、通常の化粧料に用いられる成分、例えば、ヒマシ油、カカオ油、ミンク油、アボガド油、ホホバ油、マカデミアンナッツ油、オリーブ油等のグリセリド；ミツロウ、ラノリン等のロウ類；流動パラフィン、固形パラフィン、イソパラフィン、スクワラン等の炭化水素類；セチルアルコール、オレイルアルコール、ステアシルアルコール、イソステアシルアルコール、ラウリルアルコール、2-オクチルドデカノール等の直鎖及び分岐鎖高級アルコール類；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール類；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンステアシルエーテル等の高級アルコールの酸化エチレン及び／又は酸化プロピレン付加物類；ミリスチン酸イソプロピル、ミリスチン酸オクチルドデシル、ラウリン酸ヘキシル、乳酸セチル等のエステル類；オ

レイン酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド等のアミド類；ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエーテル変性シリコーン、アミノ変性シリコーン等のシリコーン誘導体；ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド等のカチオン界面活性剤；ポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルスルホコハク酸塩等のアニオン界面活性剤；ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウリルジメチルカルボキシベタイン等の両性界面活性剤；コラーゲン加水分解物、ケラチン加水分解物、ポリアミノ酸等の蛋白誘導体、アミノ酸誘導体類；植物抽出物、生薬、ビタミン類、オキシベンゼン等の紫外線吸収剤、EDTA-Na等のキレート剤、パラベン等の防腐剤、酸化防止剤、色素、顔料、香料等を、本発明の効果を損なわない範囲で適宜配合してもよい。

#### 【0041】

本発明の毛髪化粧料の用途や形態は特に限定されず、例えば、エアゾールヘアスプレー、ポンプ式ヘアスプレー、フォーム状ヘアスプレー、ヘアミスト、セットローション、ヘアジェル、ヘアクリーム、ヘアオイルとして使用することができる。本発明の毛髪化粧料は、上記（a）成分及び（b）成分を含む各成分を、水及び／又はエタノール、イソプロパノール等のアルコール類の溶媒に、常法に従い溶解、又は分散させることにより製造することができる。また、噴霧用の気体または液体として、トリクロルモノフルオロメタン、ジクロルジフルオロメタン等のクロルフルオロアルカン；アルカン類よりなる液化石油ガス；ジメチルエーテル；二酸化炭素ガス、窒素ガス等の圧縮ガス等、又はこれらの混合ガスを使用し、常法に従いエアゾール剤型とすることもできる。

#### 【0042】

##### 【実施例】

以下、製造例、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その発明の要旨を越えない限りこれらの製造例、実施例により限定されるものではない。なお、製造例及び実施例中の部及び％は、特に規定する場合を除き重量基準で表わしたものである。

【例 1】（アクリル酸 2-エチルヘキシル-アクリル酸 t-ブチル系ブロック共重合体の製造）

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅（I）を 165 mg 入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250 rpm で攪拌しながら、ジメチル 2,6-ジブロモヘプタンジオエート 692 mg、アクリル酸 2-エチルヘキシル 184 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 398 mg およびジメチルホルムアミド 88 g の混合液を反応容器内に加えた。3 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。テトラヒドロフランと水との混合溶液を加え、ポリマー層と触媒層に層分離させて、臭化銅を除去後、ポリマー層を大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈させ、溶媒を濾過により除いた。アクリル酸 2-エチルヘキシルの転化率は 50% であった。得られたポリマー（以下、「ポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤」という場合がある）は、重量平均分子量（Mw）が 33,000、数平均分子量（Mn）が 24,000、分子量分布（Mw/Mn）が 1.38 であった。

【0043】

別の反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅（I）を 28.6 mg、臭化銅（II）を 9.33 mg 入れて、80℃に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250 rpm で攪拌しながら、得られたポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤 48 g、アクリル酸 t-ブチル 128 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 79.7 mg およびジメチルホルムアミド 53 g の混合液を加えた。2 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し、反応を停止させた。系内にテトラヒドロフランと水との混合溶液を加え、ポリマー相と触媒相に相分離させて、ポリマー層をケイ酸アルミニウム（協和化学社製、「キョーワード 700 SN」）を充填したカラムに通して、臭化銅を完全に除去した後、大量のメタノール中に滴下し、重合体を再沈殿させ、溶媒を濾過により除いた。

【0044】

得られた共重合体の重量平均分子量（Mw）は 56,000、数平均分子量（



Mn) は 39,800、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.41 であった。

Mn 値より算出した共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率は、それぞれ 60 重量%と 40 重量%であった。また、 $^1\text{H-NMR}$ により、共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率を確認した。得られたブロック共重合体は、ポリ (t-BA) / ポリ (2EHA) / ポリ (t-BA) の構成のトリブロック共重合体であった。

#### 【0045】

例 1 で得られたアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルとのトリブロック共重合体 21 g を、1,4-ジオキサン 480 mL に溶解させた。ここに 6 mol/L の塩酸を 33 mL 加えた後、120℃のオイルバスにて 6 時間加熱還流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈殿させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを多量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体 P-1 を得た。

#### 【0046】

ブロック共重合体 P-1 の加水分解率を、0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用いた中和滴定により確認したところ、加水分解率は 61% であった。また、以下に示す方法で測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、アクリル酸 2-エチルヘキシルブロックに由来する -50℃と、アクリル酸 t-ブチルブロックに由来する 43℃と、アクリル酸に由来する 107℃であった。これらのガラス転移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

【例 2】 (アクリル酸 2-エチルヘキシル-アクリル酸 t-ブチル系ブロック共重合体の製造)

例 1 と同様にしてポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤を製造した。但し、用いた臭化銅 (I) の量を 173 mg、ジメチル 2,6-ジブromoヘプタンジオエートの量を 697 mg、アクリル酸 2-エチルヘキシル 184 g、ペンタメチルジエチレントリアミンの量を 419 mg に各々代え、攪拌時間も 2 時間に代えた。アクリル酸 2-エチルヘキシルの転化率は 50% であった。得られたポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は

22, 600、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 12, 000、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.87 であった。

【0047】

反応容器に熱電対および攪拌翼を取り付け、窒素置換した後、臭化銅 (I) 717 mg および臭化銅 (II) 58.3 mg を加え、80℃ に昇温した。次に、反応容器内を窒素雰囲気中に維持したまま、250 rpm で攪拌しながら、得られたポリアクリル酸 2-エチルヘキシル高分子開始剤 30 g、アクリル酸 t-ブチル 151 g、ペンタメチルジエチレントリアミン 1 g およびジメチルホルムアミド 66 g の混合液を加えた。3 時間攪拌後、反応容器を氷浴にて急冷し反応を停止させた。その後は、例 1 と同様の操作で共重合体を得た。この共重合体の重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 45, 000、数平均分子量 ( $M_n$ ) は 25, 400、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は 1.77 であった。 $M_n$  値より算出した共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率は、それぞれ 47 重量% と 53 重量% であった。また、 $^1H-NMR$  により、共重合体中のアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルの重量分率を確認した。得られた共重合体は、トリブロック共重合体であった。

【0048】

例 2 で得られたアクリル酸 2-エチルヘキシルとアクリル酸 t-ブチルとのトリブロック共重合体 18 g を、1, 4-ジオキサン 500 mL に溶解した。6 mol/L の塩酸を 36 mL 加えた後、120℃ のオイルバスにて 20 時間加熱還流した。冷却した後、減圧下溶媒を濃縮し、大量のヘキサンにて再沈殿させ、溶媒を濾過により除いた。得られたポリマーを大量の水にて洗浄した後、減圧乾燥して、ブロック共重合体 P-2 を得た。

【0049】

ブロック共重合体 P-2 の加水分解率を、0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液を用いた中和滴定により確認したところ、加水分解率は 50% であった。また、以下に示す方法で測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、アクリル酸 2-エチルヘキシルブロックに由来する -50℃ と、アクリル酸 t-ブチルブロックに由来する 43℃ と、アクリル酸に由来する 107℃ であった。これらのガラス転

移点は各々のホモポリマーの値とほぼ一致していた。

#### 【0050】

分子量および分子量分布は、テトラヒドロフランを移動相として、ポリスチレンゲルカラムを使用したGPC測定を行い、ポリスチレン換算で求めた。

また、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、JIS K7121に従い、DSC (示差走査熱量測定) を用い、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で測定した。以下、同様である。

#### 【例3】 (アミノオキサイド基を有するランダム共重合体の製造)

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素ガス導入管及び攪拌装置付きの反応器にN, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート50部、メチルメタクリレート30部、イソブチルメタクリレート20部、及び無水エタノール150部を入れ、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.6部を添加後、窒素雰囲気下、 $80^{\circ}\text{C}$  で8時間反応後、 $60^{\circ}\text{C}$  に冷却した。

#### 【0051】

次に、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレートと当モルの過酸化水素の31%水溶液を滴下ロートにて重合溶液に1時間で滴下し、更に20時間攪拌を続けることによってジメチルアミノ基のオキサイド化を行い、無水エタノールを添加しポリマー濃度を30%に調整した。オキサイド化反応の終了は、反応液のアミン価測定により確認した。得られたポリマーを「P-3」とする。尚、得られたポリマー重量平均分子量は110,000であった。また、赤外吸収スペクトルよりN-Oの吸収が認められ、アミノオキサイド基の生成を確認した。

#### 【実施例1~4、比較例1~4】

表1に示す組成でカチオン性重合体と組み合わせた毛髪化粧料 (ポンプスプレー) を常法により調製し、これらを毛髪に適用した際の整髪力 (セット保持力)、高湿下に於ける毛髪の弾力性、及びべたつき感、塗布時のすべり感、櫛通し性等の感触、乾燥後の毛髪の滑らかさを下記の方法で試験評価した。結果を表1に併せて示す。

#### 【0052】

表1から明らかなように、実施例1~4の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカールした毛髪の形状を高温多湿下でも保持することができ、かつべたつき感の

ない良好な弾力性を与え、塗布時も良好な手触り感、櫛通し性を有し、乾燥後の毛髪も滑らかな感触であった。一方、比較例 1 ～ 4 の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、高湿下でべたつき感があったり、弾力性が不足する等の問題があり毛髪化粧料としては性能面で満足できるものではなかった。

#### <試験評価方法>

##### (1) 整髪力（カール保持力）

2 3 c m、2 g の癖のない毛髪に、ディスペンサーを使用し、（又はエアゾールの形態で）、毛髪に一定量塗布し、直ちに直径 1. 2 c m のカーラーに巻き乾燥させる。次に、カーラーから外した毛髪を、3 0 ℃／9 0 % R H の恒温恒湿機中に吊るし、3 時間後の毛髪の伸びを測定し下記のカールリテンションの評価式に代入しカール保持力（%）を求める。

【0 0 5 3】

カールリテンション評価式

$$\text{カール保持力（\%）} = [ (23 - L) / (23 - L_0) ] \times 100$$

（式中、 $L_0$  はカーラーから外した直後のカールした毛束の長さ（c m）、 $L$  は 3 時間後のカールした毛束の長さ（c m）である）

○ ： カール保持力の値は 7 1 % 以上であった。

【0 0 5 4】

△ ： カール保持力の値は 4 0 ～ 7 0 % であった。

× ： カール保持力の値は 4 0 % 未満であった。

##### (2) 毛髪の弾力性

上記の整髪力（カール保持力）と同様に操作して得られたカールした毛髪を、2 3 ℃／6 0 % R H の恒温恒湿の条件に放置し、カールを指で潰すときの毛髪の弾力性を評価する。

【0 0 5 5】

○ ： 良好な弾力があった。

△ ： 弾力があるが弱い。

× ： 弾力がないかほとんどない。

##### (3) 毛髪のべたつき感

上記の整髪力（カール保持力）と同様に操作して得られたカールした毛髪を、 $23^{\circ}\text{C}/60\% \text{RH}$ の恒温恒湿の条件に放置し、カールを指で触ったときのべたつきを評価する。

## 【0056】

- : べたつき感なし
- △ : べたつき感が若干ある
- × : べたつき感が大である

## (4) 湿潤時のすべり感

23 cm、2 g の癖のない毛髪に、試作した各毛髪化粧料を一定量塗布し、直ちに指で触ったときのすべり感、及び櫛通しするときの滑らかさを評価した。

## 【0057】

- : すべり感があり、櫛通しも容易である
- △ : すべり感が不足気味で、櫛通しも若干し易い
- × : すべり感がなく、櫛通しも困難である

## (5) 乾燥後の毛髪の滑らかさ

23 cm、2 g の癖のない毛髪に、試作した各毛髪化粧料を一定量塗布し、ヘアドライヤーで乾燥させる。次に、 $23^{\circ}\text{C}/60\% \text{RH}$ の恒温恒湿の条件に放置し、毛髪を指で触ったときの滑らかさを評価する。

## 【0058】

- : 滑らかな感触である
- △ : 滑らかさが不足気味である
- × : 滑らかさがなく、引っかかる感触がある

## [実施例 5～8、比較例 5～8]

表 2 に示す組成でカチオン性重合体と組み合わせた毛髪化粧料（フォーム状ヘアスプレー）を常法により調製し、これらを実施例 1 と同様にして評価を行った。結果を表 2 に併せて示す。

## 【0059】

表 2 から明らかなように、実施例 5～8 の毛髪化粧料は、優れた整髪力を有しカールした毛髪の形状を高温多湿下でも保持することができ、またべたつき感の

ない良好な弾力性を与え、塗布時に於いても良好な手触り感、櫛通し性を有し、乾燥後の毛髪も滑らかな感触であった。一方、比較例 5～8 の毛髪化粧料は、整髪力が不足したり、高湿下でべたつき感があったり、弾力性が不足する等の問題があり毛髪化粧料としては性能面で満足できるものではなかった。

【0060】

【表 1】

表 1					(%:有効成分量換算)			
	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
P-2	2.5	2.0	0.5	2.0				
好む性重合体 1	0.5	1.0	2.5		3.0		1.0	
好む性重合体 2				1.0		3.0		1.0
P-3							2.0	2.0
純水	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
エタノール	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果								
(1)整髪力	○	○	○	○	×	×	○	○
(2)弾力性	○	○	○	○	△	△	○	○
(3)べたつき感	○	○	○	○	×	×	△	△
(4)すべり感	○	○	○	○	○	△	○	△
(5)なめらかさ	○	○	○	○	○	○	△	△

【0061】

【表 2】

表 2	(％:有効成分量換算)							
	実施例				比較例			
	5	6	7	8	5	6	7	8
P-1	2.0	2.0						
P-2			2.0	2.0				
カチオン性重合体 1	1.0		1.0		3.0		1.0	
カチオン性重合体 2		1.0		1.0		3.0		1.0
P-3				1.0			2.0	2.0
ニオン系活性剤 3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
純水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
原液	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5	92.5
LPG	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価結果								
(1)整髪力	○	○	○	○	×	×	○	○
(2)弾力性	○	○	○	○	△	×	△	○
(3)べたつき感	○	○	○	○	×	×	○	△
(4)すべり感	○	○	○	○	○	△	△	△
(5)なめらかさ	○	○	○	○	○	○	○	△

## 【0062】

P-1: 製造例 1 で調製したブロック共重合体

P-2: 製造例 2 で調製したブロック共重合体

P-3: 製造例 3 で調製したアミノオキサイド基含有共重合体

カチオン性重合体 1: ユーケアポリマーJR-400 (アマコール社製) (カチオン化ヒドロキシエチルセルロース)

カチオン性重合体 2: ガフカット755N (I S P社製) (N-ビニルピロリドン/四級化ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体)

ノニオン系活性剤 3: ポリオキシエチレン(n=9)ラウリルエーテル (日光ケミカルズ社製NIKKOL BL9-EX)

## 【0063】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、カチオン性高分子化合物を用いた従来の毛髪化粧料重合体組成物の問題点を解決し、優れた整髪性ととともに弾性による良好なセット保持力を有し、違和感のない自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物および毛髪化粧料 (ヘアースプレー、ヘアムース、ヘアセ

ットローション、ヘアジェル等の各種の毛髪化粧料) が提供される。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた整髪性とともに良好なセット保持力及び自然な風合いの仕上がり感を与える毛髪化粧料用重合体組成物を提供する。

【解決手段】 (a) 数平均分子量  $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$  であり、且つ少なくとも 2 つのガラス転移点又は融点を有するブロック共重合体、及び (b) カチオン性重合体を、その両者の重量比率 ((a) / (b)) として  $1/10 \sim 10/1$  の割合で含有する毛髪化粧料用重合体組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 1 4 5 9 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 5 9 6 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 1 0 月 2 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号  
氏 名 三菱化学株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号  
氏 名 三菱化学株式会社